

JP2000169137

Publication Title:

BORATE PARTICLE, PRODUCTION OF INORGANIC POWDER CONTAINING THE PARTICLE, AND ITS USE

Abstract:

Abstract of JP2000169137

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain Mg or Ca borate particles having high thermal conductivity, large electric insulating property and excellent heat radiating property by coating the particles with hexagonal boron nitride.

SOLUTION: A mixture of melamine, boric acid and inorg. compds. selected from hydroxides and carbonates of Mg and Ca is used as the starting material. The compsn. of the mixture ranges in the area in the ternary compsn. diagram by molar percentages defined by lines connecting the points A(35, 60, 5), B(25, 70, 5), C(5, 80, 15) and D(5, 5, 90). The source material mixed in a ball mill or the like is kept in an atmosphere at 40 to 100 deg.C and >5% relative humidity for 1 to 100 hours to produce a mixture containing melamine borate and hydroxides and/or carbonates of Mg and/or Ca. The mixture is compacted under pressure preferably of <=100 kgf/cm², and calcined in a nonoxidizing atmosphere such as nitrogen at 1,700 to 2,000 deg.C for 2 to 10 hours to obtain mixture powder containing hBN-coated borate particles and boron nitride particles. The obtd. powder is suitable as a filler for a heat radiating member of electronic parts.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-169137

(P2000-169137A)

(43)公開日 平成12年6月20日 (2000.6.20)

(51)Int.Cl.⁷

C 01 B 35/12
C 08 K 9/02
C 08 L 101/00

識別記号

F I

テマコード(参考)

C 01 B 35/12
C 08 K 9/02
C 08 L 101/00

B 4 J 002

審査請求 未請求 請求項の数8 OL (全8頁)

(21)出願番号

特願平10-352519

(22)出願日

平成10年12月11日 (1998.12.11)

(71)出願人 000003296

電気化学工業株式会社

東京都千代田区有楽町1丁目4番1号

(72)発明者 川野 正人

福岡県大牟田市新開町1 電気化学工業株式会社大牟田工場内

(72)発明者 川崎 卓

福岡県大牟田市新開町1 電気化学工業株式会社大牟田工場内

(72)発明者 深澤 博昭

福岡県大牟田市新開町1 電気化学工業株式会社大牟田工場内

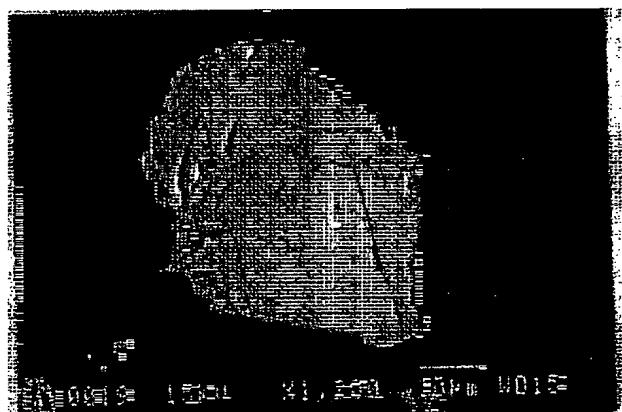
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ホウ酸塩粒子、その粒子を含む無機粉末の製法及び用途

(57)【要約】

【課題】熱伝導性、電気絶縁性、及び樹脂又はゴムへの充填性に優れた無機粉末の提供。放熱特性に優れた電子部品の放熱部材の提供。

【解決手段】六方晶窒化ホウ素で被覆されたカルシウム又はマグネシウムのホウ酸塩粒子。このホウ酸塩粒子と窒化ホウ素粒子との混合粉末。上記ホウ酸塩粒子又は混合粉末が樹脂及び/又はゴムに充填されてなる電子部品の放熱部材。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 六方晶窒化ホウ素で被覆されてなることを特徴とするマグネシウム又はカルシウムのホウ酸塩粒子。

【請求項2】 電子顕微鏡(SEM)による粒子断面で観察されるホウ酸塩部分の面積占有率が10~80%であることを特徴とする請求項1記載のホウ酸塩粒子。

【請求項3】 六方晶窒化ホウ素による被覆率が80%以上であることを特徴とする請求項1記載のホウ酸塩粒子。

【請求項4】 請求項1、2又は3記載の六方晶窒化ホウ素被覆のホウ酸塩粒子と、窒化ホウ素粒子との混合物からなり、粉末X線回折測定による、窒化ホウ素の(002)面の回折強度I002と(100)面の回折強度I100の比(I002/I100)が100以下であることを特徴とする混合粉末。

【請求項5】 回折強度比(I002/I100)が50以下であることを特徴とする請求項4記載の無機粉末。

【請求項6】 樹脂及び/又はゴムに、請求項1記載のホウ酸塩粒子、又は請求項4記載の混合粉末を20~80体積%含有させてなることを特徴とする放熱部材。

【請求項7】 メラミン、ホウ酸、並びにマグネシウム、カルシウムの水酸化物及び炭酸塩から選ばれた一種以上の無機化合物を、モル百分率の三元組成図(メラミン、ホウ酸、無機化合物)に於いて、点A(35, 60, 5)、B(25, 70, 5)、C(5, 80, 15)、D(5, 5, 90)を結ぶ線で囲まれた範囲内となるように混合し、それを非酸化性雰囲気下、温度1700~2200°Cで焼成することを特徴とする請求項1記載のホウ酸塩粒子を含む混合粉末の製造方法。

【請求項8】 焼成後に、24μm以上の粒子を選別することを特徴とする請求項7記載の混合粉末の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、六方晶窒化ホウ素で被覆されたホウ酸塩粒子、その粒子を含む無機粉末の製法及び用途に関する。

【0002】

【従来の技術】六方晶窒化ホウ素(以下、「hBN」という。)粒子は、黒鉛に類似した層状構造を有し、その集合体であるhBN粉末は熱伝導性、絶縁性、化学安定性等の特性に優れている。

【0003】そこで、電子材料分野においては、電子部品から発生した熱を効率よく放散させるため、樹脂又はゴムにhBN粉末を充填した放熱部材、例えば放熱グリース、高柔軟性スペーサー、放熱シート等が使用されている。また、電子材料分野以外では、耐熱性コーティング材料、絶縁性ゴム材料、被覆材料、耐アーチ性を有する材料、B系化合物を使用する中性子遮蔽材料、自動車

用潤滑グリースやオイル等に使用されている。

【0004】通常のhBN粉は、鱗片状粒子の集合体であり、これを樹脂やゴムに充填すると、混合・混練時に剪断応力を受けて一次粒子に解碎され、粒子同士が同一方向に揃う(以下、この現象を「配向」という。)(特開平9-202663号公報参照)。この配向によって、hBN粒子の面方向(a軸方向)の熱伝導率が110W/mKであるにも拘わらず、その高熱伝導性を放熱部材に十分にいかすことができず、粒子の厚み方向(c軸方向)の熱伝導率2W/mKを利用しているにすぎなかつた。

【0005】たとえば、放熱シートは、電子部品をヒートシンクに取り付ける際の介在物として使用されているが、放熱シート作製時の配向によって、hBN粒子はその厚み方向(c軸方向)が放熱シートの面方向と平行になって充填されてしまうので、今日の高発熱性電子部品の放熱部材としては十分なものではなかった。

【0006】放熱部材の熱伝導性の向上は、hBN粉の充填率を高めることによって行われているが、充填率を高めると、放熱部材の柔軟性と引っ張り強度が損なわれ、また配向も顕著となるので、この方法には限度がある。

【0007】そこで、配向しにくい非鱗片状のhBN粉、例えば噴霧乾燥によるhBN粉の造粒品、hBN焼結体の粉碎品、一次粒子の集合体を制御して製造されたhBN粉(特開平9-202663号公報)、などの使用が提案されているが、これらにあっても、性能と価格において十分ではなかった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記に鑑みてなされたものであり、その目的は、高熱伝導性かつ電気絶縁性の大きな無機粉末を提供することであり、また放熱特性に優れた放熱部材を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の要旨は、以下のとおりである。

【0010】(請求項1)六方晶窒化ホウ素で被覆されてなることを特徴とするマグネシウム又はカルシウムのホウ酸塩粒子。

(請求項2)電子顕微鏡(SEM)による粒子断面で観察されるホウ酸塩部分の面積占有率が10~80%であることを特徴とする請求項1記載のホウ酸塩粒子。

(請求項3)六方晶窒化ホウ素による被覆率が80%以上であることを特徴とする請求項1記載のホウ酸塩粒子。

【0011】(請求項4)請求項1、2又は3記載の六方晶窒化ホウ素被覆のホウ酸塩粒子と、窒化ホウ素粒子との混合物からなり、粉末X線回折測定による、窒化ホウ素の(002)面の回折強度I002と(100)面の回折強度I100の比(I002/I100)が100以下であ

ることを特徴とする混合粉末。

(請求項5) 回折強度比(I 002 / I 100)が50以下であることを特徴とする請求項4記載の無機粉末。

【0012】(請求項6)樹脂及び/又はゴムに、請求項1記載のホウ酸塩粒子、又は請求項4記載の混合粉末を20~80体積%含有させてなることを特徴とする放熱部材。

【0013】(請求項7)メラミン、ホウ酸、並びにマグネシウム、カルシウムの水酸化物及び炭酸塩から選ばれた一種以上の無機化合物を、モル百分率の三元組成図(メラミン、ホウ酸、無機化合物)に於いて、点A(3, 60, 5)、B(25, 70, 5)、C(5, 80, 15)、D(5, 5, 90)を結ぶ線で囲まれた範囲内となるように混合し、それを非酸化性雰囲気下、温度1700~2200°Cで焼成することを特徴とする請求項1記載のホウ酸塩粒子を含む混合粉末の製造方法。

(請求項8)焼成後に、24μm以上の粒子を選別することを特徴とする請求項7記載の混合粉末の製造方法。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、代用図面の電子顕微鏡(SEM)写真を参照して、更に詳しく本発明について説明する。

【0015】本発明のhBN被覆のホウ酸塩粒子の二次電子像(SEM写真)を図1と図3に、図1の断面SEM写真を図2に、また市販の高純度hBN粒子(電気化学工業社)のSEM写真を図4に示した。図1又は図3と図4との対比から明らかのように、本発明のhBN被覆のホウ酸塩は塊状粒子であり、しかもその構造はマグネシウム又はカルシウムのホウ酸塩粒子のコア部と、その表面を覆っている鱗片状hBNからなるシェル部とで構成されている点において、市販hBN粒子と明白に相違している。マグネシウム又はカルシウムのホウ酸塩とhBNの確認は、エネルギー分散型蛍光X線測定器を用いて行うことができる。

【0016】本発明のhBN被覆のホウ酸塩粒子のコア部は、ホウ酸とメラミンの原料から窒化ホウ素粉末を製

造する際の結晶化触媒として作用しているものである。このようなホウ酸塩にあっても、オルトホウ酸塩は、高粘性を有し、しかもその表面に強固にhBNを被着させることができ、剪断応力を受けても解碎されにくい粒子となるので本発明には好適である。コア部の割合は、粒子断面の面積占有率で10~80%であることが好ましい。図2のものは約70%である。

【0017】一方、本発明のhBN被覆のホウ酸塩粒子のシェル部(被覆層)は、鱗片状hBNの一次粒子の集合物であり、その厚みは数~十数μmであることが好ましい。また、シェル部は、図2のようにコア部表面積の80%以上を覆う広さに形成されていることが最適であるが、図3のように部分的に形成されていてもよい。シェル部によるコア部の被覆率に比例して熱伝導性が大きくなる。

【0018】次に、本発明の混合粉末は、上記hBN被覆のホウ酸塩粒子と窒化ホウ素粒子の混合物である。ここでいう窒化ホウ素粒子とは、鱗片状のhBN一次粒子のことである。両者の混合比率には特に制限はないが、混合粉末を100kgf/cm²の圧力で成型して得られた圧粉体を、表1の条件でX線回折分析された、(002)面の回折強度I002と(100)面の回折強度I100の比(I002/I100)(以下、「OI値」という。)が100以下、特に50以下である割合が好ましい。このOI値は、従来の高純度hBNが数100程度であったのに対し、小さいことが特徴である。

【0019】通常のhBN粉末では、100kgf/cm²の圧力で圧粉体を成型した際に、hBN一次粒子が圧粉体内で配向する。これに対し、本発明の混合粉末には、ホウ酸塩表面にhBN粒子が強力に被着されたホウ酸塩粒子が含まれているので、hBN一次粒子が離脱することがあってもそれが少なく、圧粉体でのhBN粒子の配向は小さいものとなる。

【0020】

【表1】

Target	Cu
Filter	Ni
Voltage	30 kV
Current	15 mA
High Voltage	1350 V
Time Constant	2秒
Scan Speed	2° / min (2θ)
Divergence Slit	1°
Receiving Slit	0.3 mm
Scattering Slit	1°
Chart Speed	20 mm/min

【0021】本発明の混合粉末の製造方法は後述するが、その際の条件を適正化して、ホウ酸塩による結晶化触媒の作用を小さくするか、又はホウ酸塩を移動ないしは蒸発させてそれが存在しない部分を形成させることによって、あるいは焼成物を分級することによって、hBN被覆のホウ酸塩粒子と窒化ホウ素粒子との割合が種々異なった混合粉末を製造することができる。

【0022】本発明のhBN被覆のホウ酸塩粒子ないしはその粒子と窒化ホウ素粒子とが含まれた混合粉末は、従来のhBN粉末と同じ用途に用いることができる。中でも、本発明のホウ酸塩粒子ないしは混合粉末は配向が少ないので、熱伝導性を重視した樹脂又はゴム組成物の用途、特に電子部品の放熱部材の充填材として相応しい。

【0023】本発明の放熱部材においては、hBN被覆のホウ酸塩粒子ないしはその粒子と窒化ホウ素粒子との混合粉末の含有割合は20～80体積%であることが好ましく、またゴムは付加反応型液状シリコーンであることが好ましい。

【0024】次に、本発明のhBN被覆のホウ酸塩粒子ないしは混合粉末の製造方法について説明する。本発明の大きな特徴は原料を適正化したことである。すなわち、メラミン、ホウ酸、並びにマグネシウム、カルシウムの水酸化物及び炭酸塩から選ばれた少なくとも一種の無機化合物のモル百分率の三元組成図（メラミン、ホウ酸、無機化合物）に於いて、点A(35, 60, 5)、B(25, 70, 5)、C(5, 80, 15)、D(5, 5, 90)を結ぶ線で囲まれた範囲内にある混合物を出発原料としたことである（図5参照）。これは、ホウ酸塩粒子からなるコア部を造る目的のため、無機化合物の割合が著しく高くなっていることが特徴であり、従来のhBNの製造技術においては、最終製品のhBN純度を考慮し、数%以下に抑えられていたことと比べて特異的である。

【0025】原料の混合は、ボールミル、リボンブレン

ダー、ヘンシェルミキサー等の一般的な混合機を用いて行われ、それを温度0～200°C好ましくは40～100°C、相対湿度5%以上の水蒸気を含む雰囲気下で1～100時間保持し、ホウ酸メラミン($C_3N_6H_6 \cdot 2H_3BO_3$)とマグネシウム及び／又はカルシウムの水酸化物及び／又は炭酸塩を含む混合物を生成させる。

【0026】次いで、この混合物をそのまま若しくは300 kgf/cm²以下、好ましくは100 kgf/cm²以下の圧力で成型した後、窒素、アンモニア等の非酸化性雰囲気下、温度1700～2200°Cで0.5～24時間、好ましくは2～10時間焼成することによって、本発明のhBN被覆のホウ酸塩粒子と窒化ホウ素粒子とが含まれた混合粉末を製造することができる。

【0027】そして、この混合粉末を水等の溶剤中に超音波分散させ、24 μm JIS 篩いで篩い上残分を選別することによって、混合粉末中における本発明のhBN被覆のホウ酸塩粒子の割合を高めることができる。

【0028】焼成温度が1700°C未満であると、hBNの結晶化が進まず、ホウ酸塩粒子表面をhBNで十分に被覆することができなくなり、また2200°Cをこえると、ホウ酸塩中のホウ酸が蒸発してしまい、ホウ酸塩をhBNで被覆することが困難となる。

【0029】

【実施例】以下、実施例及び比較例をあげて更に具体的に説明する。

【0030】実施例1～11、比較例1～5
ホウ酸、メラミン及び無機化合物を表2に示す配合比でヘンシェルミキサーを用いて混合した。それを温度90°C、相対湿度90%の恒温恒湿機中で6時間保持した後、アルミナ製乳鉢で軽く解碎し、圧力100 kgf/cm²で金型成型した。成型物（直径約40 mm×高さ15 mm）の全量（約1000 g）をpBN製坩堝に充填し、高周波誘導炉を用いて、N₂気流中、2000°Cで2時間焼成した。

【0031】次いで、焼成物をアルミナ製乳鉢で解碎し、 $150\mu\text{m}$ の乾式篩により整粒した後、実施例1を除いては整粒した粉末をそのまま、実施例1については整粒した粉末をさらにエタノール中に超音波分散させた後、篩いにより $24\mu\text{m}$ 未満の微粉を除去し、乾燥して得られた粉末を、付加反応型液状シリコーンゲル（東芝シリコーン社製）にシート成型が可能である最大量をそれぞれ混練した。混練は、ラボプラスミルを用いて10分間行った。この混練物を圧力 100kgf/cm^2 で 1mm 厚のシートに成型した後、 150°C で1時間加硫処理し、TO-3型サイズに打ち抜いた。

【0032】これをTO-3型銅製ヒーターケースと銅板の間に挟み、締め付けトルク 3kgf/cm^2 でセットした後、ヒーターケースに 5W の電力をかけて熱伝導率を測定した。

【0033】また、 $150\mu\text{m}$ 以下に整粒された上記粉末を、粉末X線回折用のサンプルホルダー（ $20\times18\times1\text{mm}$ ）に 100kgf/cm^2 の圧力で成型し、粉末X線回折測定を行い、OI値を求めた。それらの結果を表3にまとめた。

【0034】

【表2】

		配合割合（モル%）		
		無機化合物	メラミン	ホウ酸
実 施 例	1	水酸化マグネシウム : 1.2	2.8	6.0
	2	同上 : 1.2	2.8	6.0
	3	同上 : 4.5	1.5	4.0
	4	同上 : 2.5	1.5	6.0
	5	水酸化カルシウム : 1.2	2.8	6.0
	6	同上 : 4.5	1.5	4.0
	7	同上 : 2.5	1.5	6.0
	8	炭酸マグネシウム : 1.2	2.8	6.0
	9	同上 : 4.5	1.5	4.0
	10	同上 : 2.5	1.5	6.0
	11	炭酸カルシウム : 1.2	2.8	6.0
比 較 例	1	水酸化マグネシウム : 2	2.8	7.0
	2	同上 : 3.2	2.8	4.0
	3	同上 : 5	1.5	8.0
	4	同上 : 6.5	1.5	2.0
	5	同上 : 6.5	6	4.0

【0035】

【表3】

	熱伝導率 (W/m·K)	O I 値	備 考
実 施 例	1 3.4	7	図1参照
	2 3.2	11	
	3 2.4	24	
	4 1.8	55	図3参照
	5 2.6	25	
	6 2.0	45	
	7 1.7	72	
	8 2.3	18	
	9 1.8	33	
	10 1.7	45	
	11 1.7	45	
比 較 例	1 1.0	112	
	2 0.8	358	
	3 0.4	542	
	4 0.6	ND	BN < 20wt%
	5 0.6	ND	同上

【0036】更には、上記で得られた粒子のSEM写真観察と、エネルギー分散型蛍光X線測定による成分の同定を行った。その結果、実施例1はhBNで全面的に被覆されたホウ酸マグネシウム（図1～2参照）が大部分であった。また、実施例4、7及び10では、hBNにより部分的に被覆されたホウ酸塩粒子とhBN粒子との混合粉末であり、またそれ以外の実施例では、hBNでほぼ全面的に被覆されたホウ酸塩粒子とhBN粒子との混合粉末であった。実施例4で得られた混合粉末の24μm篩残分粒子のSEM写真の一例を図3に示した。

【0037】これに対し、比較例1～5は塊状粒子を含まず、概ね図4に示されるようなバラバラな構造であり、hBN被覆のホウ酸塩粒子であるとは到底いえないものであった。すなわち、比較例1～5で製造された粉末をエタノール中に分散させ、24μm篩い上残分を観察したところ、鱗片状粒子のみであり、塊状粒子は見あたらなかった。

【0038】

【発明の効果】本発明によれば、hBN一次粒子が強固に被覆されたホウ酸塩粒子ないしはこの粒子とhBN粒子との混合粉末が提供される。本発明のホウ酸塩粒子ないしは混合粉末は、高熱伝導性かつ高絶縁性であり、また配向も少ないので、電子部品の放熱部材の充填材として好適である。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得られた本発明のホウ酸塩粒子の形状を示す倍率1000倍のSEM写真。

【図2】図1の断面を示す倍率1000倍SEM写真。

【図3】実施例4で得られた本発明のホウ酸塩粒子の形状を示す倍率1000倍のSEM写真。

【図4】市販高純度hBN粉末の形状を示す倍率100倍のSEM写真。

【図5】本発明で使用される出発原料の組成を示す三元組成図である。

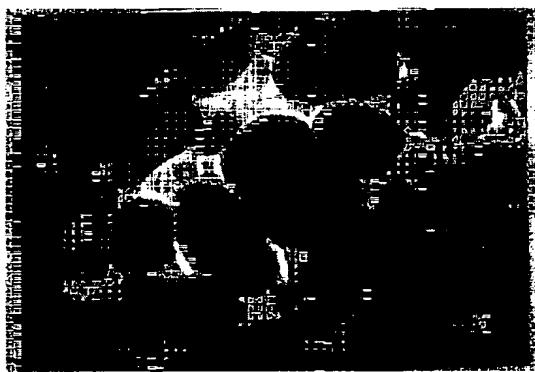
【図1】



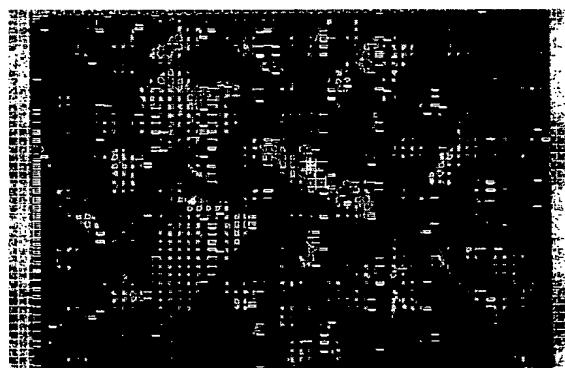
【図2】



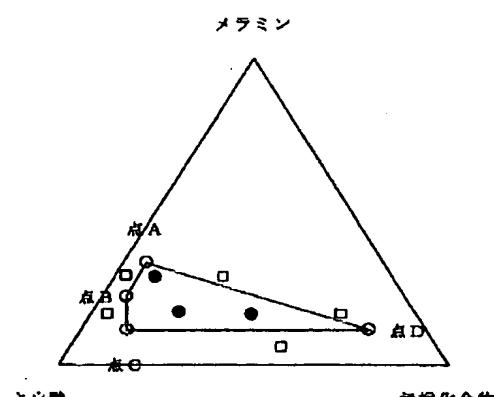
【図3】



【図4】



【図5】



○：点A、B、C、Dを示す。

●：実施例の組成を示す。

□：比較例の組成を示す。

フロントページの続き

(72)発明者 黒田 幸雄

福岡県大牟田市新開町1 電気化学工業株
式会社大牟田工場内

F ターム(参考) 4J002 AA001 CP031 DK006 FB076
GQ00